

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-023389
Application Number:

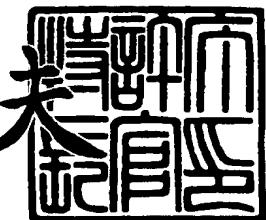
[ST. 10/C] : [JP2003-023389]

出願人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

2003年 9月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 TTP100480
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 25/04
C08F279/02
C08L 47/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千
葉石油化学工場内

【氏名】 朝倉 好男

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千
葉石油化学工場内

【氏名】 岡部 恭芳

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】変性ポリブタジエン含有スチレン系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ゴム状ポリマーを含有するゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物において、

高シスー高ビニルポリブタジエンであって、25°Cで測定した5%スチレン溶液粘度と100°Cにおけるムーニー粘度との比が2.0～7.0である原料ポリブタジエンを遷移金属触媒の存在下で変性させて得られる変性ポリブタジエン1～25重量部をスチレン系樹脂組成物100重量部中に対し含有していることを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物であって、かつ、

該耐衝撃性スチレン系樹脂組成物100重量部に対して、難燃剤が2～60重量部添加されていることを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物。

【請求項 2】該高シス-高ビニルポリブタジエンのシス-1,4構造が65～95%であり、ビニル構造が30～4%であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物。

【請求項 3】該高シス-高ビニルポリブタジエンが、メタロセン触媒により製造されたことを特徴とする請求項 1～2 に記載のゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物。

【請求項 4】該メタロセン触媒が、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルモキサンからなる触媒であることを特徴とする請求項 1～3 に記載のゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐衝撃性能及びその他の性能がバランスよく改良されたゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】スチレンモノマーにポリブタジエンを添加してラジカル重合して得られる共重合体は、ポリスチレンの持つ優れた特性に加えて耐衝撃も改良され

た耐衝撃性ポリスチレン系樹脂として広く知られている。この耐衝撃性ポリスチレン系樹脂を製造するために用いられるゴム変性剤としては、一般にはアルキルリチウムを触媒として1, 3-ブタジエンを重合して得られるシス-1, 4構造が30～35%、ビニル構造が10～20%であり、トランス-1, 4構造が50～60%である低シスポリブタジエン（以下、低シスBR）とコバルト、チタン或いはニッケル系触媒により1, 3-ブタジエンを重合して得られるシス-1, 4構造が90～98%、ビニル構造が1～5%であり、トランス-1, 4構造が1～5%である高シスポリブタジエン（以下、高シスBR）がある。

【0003】

一方、本出願人により、例えば、特開平10-139835号公報（特許文献1）、特開平10-152535号公報（特許文献2）、特開平10-218949号公報（特許文献3）、特開平10-273574号公報（特許文献4）などには、ゴム変性剤として、シス-1, 4構造が65～95%であり、1, 2構造が30～4%であるメタロセン触媒で製造された高シス-高ビニルBR（以下、HC-HVBR）を用いた耐衝撃性ポリスチレン樹脂が報告されている。

【0004】高シスBRの特徴はガラス転移温度（通常-95～-110℃）が低いため低温特性に優れるものの、低ビニル構造含有量に起因するためにスチレンモノマーとの反応性（グラフト率）が低く、高シスBRを用いて得られる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂は、アイゾット衝撃性に優れるがゴム粒子の小粒径化（光沢性）・面耐衝撃性（デュポン衝撃性）の点で十分満足できるものではない。他方、低シスBRはガラス転移温度（通常-75～-95℃）が高く、高ビニル構造含有量に起因するためスチレンモノマーとの反応性（グラフト率）が高く、低シスBRを用いて得られる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂はゴム粒子の小粒径化・面耐衝撃性が優れるものの、アイゾット衝撃性・低温特性の点で十分満足できるものではない。

【0005】

一方、高シス-高ビニルBR（以下、HC-HVBR）を耐衝撃性ポリスチレン用ゴムに使用することによって、高シスBRの特性を保持し、且つ低シスBRの特性を保持したBRの開発が強く望まれている。高ビニル構造に起因するスチ

レンモノマーとの反応性は低シスBRと同等であり、このHC-HVBRを用いて得られる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂は、光沢性と面衝撃性が優れると共に高シス-1,4構造含有率に由来するガラス転移温度の低さからアイゾット耐衝撃性、低温特性も優れるという従来の高シスBRと低シスBRの特性を併せ持つゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂が得られることが開示されている。

しかしながら、組成などの条件によっては、ステレンモノマーとの反応性及びゴム粒子径などが制御しにくい場合があり、耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の耐衝撃性バランスなどの諸物性の向上の点から、改良が望まれる場合があった。

【0006】

また、上記のメタロセン触媒で製造された高シス-高ビニルBR（以下、HC-HVBR）は、ハイシス構造に適度に1,2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し且つ分子のリニアリティ（線状性）の高いポリブタジエンであるが、比較的高いコールドフローを示すため、貯蔵や輸送の際に改善を求める場合があった。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-139835号公報

【特許文献2】

特開平10-152535号公報

【特許文献3】

特開平10-218949号公報

【特許文献4】

特開平10-273574号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ゴムのコールドフロー性を改善し、且つスチレンモノマーとの反応性、耐衝撃性、難燃性などを同時にバランス良く改良した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決のための手段】

本発明は、ゴム状ポリマーを含有するゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物において、

高シスー高ビニルポリブタジエンであって、25℃で測定した5%スチレン溶液粘度と100℃におけるムーニー粘度との比が2.0～7.0である原料ポリブタジエンを遷移金属触媒の存在下で変性させて得られる変性ポリブタジエン1～25重量部をスチレン系樹脂組成物100重量部中に対し含有していることを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物であって、かつ、

該耐衝撃性スチレン系樹脂組成物100重量部に対して、難燃剤が2～60重量部添加されていることを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物に関する。

【0010】

また、該高シスー高ビニルポリブタジエンのシス-1,4構造が65～95%であり、ビニル構造が30～4%であることが好ましい。

【0011】

該高シスー高ビニルポリブタジエンが、メタロセン触媒により製造されたことが好ましい。

【0012】

該メタロセン触媒が、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルモキサンからなる触媒であることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の高シスー高ビニルポリブタジエンについて説明する。高シスー高ビニルポリブタジエンゴム(HCHV)は、好ましくは、ミクロ構造中のシスー1,4ー構造ユニット含有率が65～95モル%、特に好ましくは70～90モル%、及び好ましくは1,2ー構造ユニット含有率が4～30モル%であり、特に好ましくは5～25モル%、より好ましくは7～15モル%である。また、トランスー1,4ー構造ユニット含有率が5モル%以下が好ましく、0.5～4.0モル%が特に好ましい。

【0014】

また、HCHVの25℃における5%トルエン溶液粘度($T - c p$)と100℃におけるムーニー粘度(ML_{1+4})の関係式が下式(I)を満足する範囲にあることが好ましい。

$$2 \leq T - c p / ML_{1+4} \leq 7 \dots (I)$$

特に好ましくは、 $2 \leq T - c p / ML_{1+4} \leq 6$ を満足する。

【0015】

また、HCHVのトルエン溶液粘度($T c p$)は、20~500が好ましく、30~300が特に好ましい。

【0016】

本発明のHCHVのムーニー粘度(ML_{1+4})は、10~200が好ましく、25~100が特に好ましい。

【0017】

HCHVの分子量は、トルエン中30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ として、0.1~1.0が好ましく、0.1~3が特に好ましい。

【0018】

また、HCHVの分子量は、ポリスチレン換算の分子量として下記の範囲のものが好ましい。

数平均分子量(M_n)： $0.2 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ 、より好ましくは $0.5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$

重量平均分子量(M_w)： $0.5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$

【0019】

また、本発明のHCHVの分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは1.5~3.5、より好ましくは1.6~3である。

【0020】

上記のHCHVは、例えば、

(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンから得られる触媒を用いて、ブタジエンを重合させて製造できる。

【0021】

あるいは、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、
 (B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、
 (C) 周期律表第1～3族元素の有機金属化合物、及び、
 (D) 水

から得られる触媒を用いたブタジエンを重合させて製造できる。

【0022】

(A) 成分の遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、周期律表第4～8族遷移金属化合物のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0023】

例えば、チタン、ジルコニウムなどの周期律表第4族遷移金属のメタロセン型錯体（例えば、 CpTiCl_3 など）、バナジウム、ニオブ、タンタルなどの周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体、クロムなどの第6族遷移金属メタロセン型錯体、コバルト、ニッケルなどの第8族遷移金属のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0024】

中でも、周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体が好適に用いられる。

【0025】

上記の周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、

- (1) $\text{RM} \cdot \text{La}$ 、すなわち、シクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+1の周期律表第5族遷移金属化合物
- (2) $\text{R}_n \text{MX}_{2-n} \cdot \text{La}$ 、すなわち、少なくとも1個のシクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+2の周期律表第5族遷移金属化合物
- (3) $\text{R}_n \text{MX}_{3-n} \cdot \text{La}$
- (4) $\text{RMX}_3 \cdot \text{La}$
- (5) $\text{RM(O)X}_2 \cdot \text{La}$
- (6) $\text{R}_n \text{MX}_{3-n} (\text{NR'})$

などの一般式で表される化合物が挙げられる（式中、nは1又は2、aは0、1又は2である）。

【0026】

中でも、 $RM \cdot La$ 、 $R_n MX_{2-n} \cdot La$ 、 $R_2 M \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ 、 $RM(O) X_2 \cdot La$ などが好ましく挙げられる。

【0027】

M は、周期律表第5族遷移金属化合物が好ましい。

【0028】

(A) 周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、中でも、 M がバナジウムであるバナジウム化合物が好ましい。例えば、 $RV \cdot La$ 、 $RV X \cdot La$ 、 $R_2 M \cdot La$ 、 $RMX_2 \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ 、 $RM(O) X_2 \cdot La$ などが好ましく挙げられる。特に、 $RV \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ が好ましい。

【0029】

$RMX_3 \cdot La$ で示される具体的な化合物としては、以下のものが挙げられるシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。

【0030】

$RM(O) X_2$ で表される具体的な化合物としては、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、ベンジルシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)オキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0031】

(B) 成分として、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0032】

一方、カチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0033】

また、(B)成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとして

は、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式 $(-Al(R')_0-)_n$ で示される鎖状アルミニキサン、あるいは環状アルミニキサンが挙げられる。（R'は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である）。R'として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。

【0034】

(A) 成分及び(B) 成分に、さらに(C) 成分として周期律表第1～3族元素の有機金属化合物を組合せて共役ジエンの重合を行ってもよい。(C) 成分の添加により重合活性が増大する効果がある。周期律表第1～3族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。

【0035】

上記の触媒各成分の組合せとして、(A) 成分としてシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド(CpVCl₃)などのRMX₃、あるいは、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド(CpV(O)Cl₂)などのRM(O)X₂、(B) 成分としてトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(C) 成分としてトリエチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムの組合せが好ましく用いられる。

【0036】

また、(B) 成分としてイオン性化合物を用いる場合は、(C) 成分として上記のアルモキサンを組み合わせて使用してもよい。

触媒成分の添加順序は、特に、制限はない。

【0037】

また、本発明においては、触媒系として更に、(D) 成分として水を添加することが好ましい。(C) 成分の有機アルミニウム化合物と(D) 成分の水とのモル比(C)/(D)は、好ましくは0.66～5であり、より好ましくは0.7～1.5である。

【0038】

また重合時に、必要に応じて水素を共存させることができる。

【0039】

ここで重合すべきブタジエンモノマーとは、全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。

【0040】

重合方法は、特に制限はなく、溶液重合、又は、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒として用いる塊状重合などを適用できる。トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0041】

また、低分子量HCHV成分と高分子量HCHV成分との混合物を用いてよい。

【0042】本発明においての分子量を調節する方法としては、上記の触媒を用いて、水素などの連鎖移動剤の存在下に共役ジエン化合物を重合させることができる。

【0043】

重合反応が所定の重合率を達成した後、遷移金属触媒を添加し、反応させることによってポリマー鎖を変性する。

【0044】

遷移金属触媒における遷移金属化合物としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物、バナジウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物、鉄化合物、ルテニウム化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物、銅化合物、銀化合物、亜鉛化合物などが挙げられる。中でも、コバルト化合物が特に好ましい。

【0045】

本発明の遷移金属触媒は、遷移金属化合物、有機アルミニウム、および水からなる系であることが好ましい。

【0046】

コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスマスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールホスфин錯体、トリアルキルホスфин錯体、ピリジン錯体、ピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

【0047】

中でも、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、コバルトのビスマスアセチルアセトネート及びトリスアセチルアセトネートが好ましい。

【0048】

に挙げた有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジブチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハロゲン化物、メチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイドなどのアルキルセスキハロゲン化アルミニウム、メチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブロマイドなどのモノアルキルアルミニウムハロゲン化物が挙げられる。これらは単独で用いても、複数を選択して混合して用いても良い。

なかでも、ジエチルアルミニウムクロライドが好ましく用いられる。

【0049】

本発明の遷移金属触媒において、コバルト化合物の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくはポリブタジエン1モルあたり、遷移金属化合物 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0050】

有機アルミニウムの添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくはポリブタジエン1モルあたり、有機アルミニウム $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0051】

分岐化反応における水の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の量も使用できるが、好ましくは有機アルミニウム化合物1モルあたり、1.5モル以下であり、特に好ましくは1モル以下である。

【0052】

所定時間重合を行った後、アルコールなどの停止剤を注入して重合を停止した後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0053】

本発明で得られる変性ポリブタジエンのトルエン溶液粘度(Tcp)と100℃におけるムーニー粘度(ML₁₊₄)の比(Tcp/ML₁₊₄)は、好ましくは0.9~3であり、より好ましくは1.2~2.5である。

【0054】

また、本発明で得られる変性ポリブタジエンのトルエン溶液粘度(Tcp)は、好ましくは30~300であり、より好ましくは45~200である。

【0055】

また、本発明で得られる変性ポリブタジエンのコールドフロー速度(CF)が20未満が好ましく、15未満が特に好ましい。

【0056】

また、本発明で得られる変性ポリブタジエンの100℃におけるムーニー粘度($M_L 1+4$)は、10~200が好ましく、25~100が特に好ましい。

【0057】

本発明の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物100重量部中には、上記の高シス-高ビニルポリブタジエンを遷移金属触媒の存在下で変性して得られるゴム状ポリマー1~25、好ましくは、5~20重量部含まれる。上記の範囲より少ないと、この発明の効果は得られないし、ゴム状ポリマーの含有率が増大すると共に樹脂の耐衝撃性は向上するが、上記の範囲より多いと、スチレン溶液の高粘度化によりゴム粒子径の制御が困難となり、この発明の効果は発現できず工業的な利用価値を失う。

【0058】

また、本発明の耐衝撃性スチレン系樹脂組成物は、変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物100重量部に対して、さらに、難燃剤が2~60、特に、5~30重量部添加されていることが好ましい。難燃剤が添加されていることにより、難燃性がV-0以上のものが好適に製造できる。

【0059】

難燃剤としては、例えば、デカブロムジフェニルエーテル、ヘキサブロムベンゼン、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、トリブロムフェニル-2, 3-ジブロムプロピルエーテル、ヘキサブロムシクロドデカン、テトラブロムエタン、トリス(2, 3-ジブロムプロピル)フォスフェート、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカンなどのハロゲン系難燃剤、リン酸アンモニウム、トリクレジールフォスフェート、トチエチルフォスフェート、トリス(β-クロロエチル)フォスフェート、トリスクロロエチルフォスフェートなどのリン系難燃剤、赤リン、水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、三酸化アンチモン、硼砂などの無機系難燃剤が挙げられ、これらを2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0060】

本発明のゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の製造法としては、ゴム

状ポリマーの存在下にスチレン系モノマーの重合を行う方法が採用され、塊状重合法や塊状懸濁重合法が経済的に有利な方法である。スチレン系モノマーとしては、例えはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンのようなアルキル置換スチレン、クロルスチレンのようなハロゲン置換スチレンなど、従来ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物製造用として知られているスチレン系モノマーの1種又は2種以上の混合物が用いられる。これらのなかで好ましいのはスチレンである。

【0061】

製造時に必要に応じて上記ゴム状ポリマーの他に、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン、エチレン-酢酸ビニル、アクリル系ゴムなどを上記ゴム状ポリマーに対して50重量%以内併用することができる。又、これらの方法によって製造された樹脂をブレンドしてよい。更に、これらの方法によって製造されたゴム変性ポリスチレン系樹脂組成物を含まないポリスチレン系樹脂を混合して製造してもよい。

【0062】

上記の塊状重合法として1例を挙げて説明すると、スチレンモノマー(99~75重量%)にゴム状ポリマー(1~25重量%)を溶解させ、場合によっては溶剤、分子量調節剤、重合開始剤などを添加して、10~40%のスチレンモノマー転化率までゴム状ポリマーを分散した粒子に転化させる。このゴム粒子が生成するまではゴム相が連続相を形成している。更に重合を継続してゴム粒子として分散相になる相の転換(粒子化工程)を経て50~99%の転化率まで重合してゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物が製造される。

【0063】この発明で言うゴム状ポリマーの分散粒子(ゴム粒子)は、樹脂中に分散された粒子で、ゴム状ポリマーとポリスチレン系樹脂よりなり、ポリスチレン系樹脂はゴム状ポリマーにグラフト結合したり、或いはグラフト結合せずに吸収されている。この発明で言うゴム状ポリマーの分散粒子の径として0.5~7.0 μm の範囲、好ましくは1.0~3.0 μm の範囲の範囲のものが好適に製造できる。

【0064】

本発明において、グラフト率として、150～350の範囲のものが好適に製造でき。

バッチ式でも連続的製造方法でもよく特に限定されない。

【0065】この発明において上記のスチレン系モノマーとゴム状ポリマーとを主体とする原料溶液は完全混合型反応器において重合されるが、完全混合型反応器としては、原料溶液が反応器において均一な混合状態を維持するものであればよく、好ましいものとしてはヘリカルリボン、ダブルヘリカルリボン、アンカーなどの型の攪拌翼が挙げられる。ヘリカルリボンタイプの攪拌翼にはドラフトチューブを取り付けて、反応器内の上下循環を一層強化することが好ましい。

【0066】この発明のゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物には、製造時や製造後に適宜必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、離型剤、滑剤、着色剤、各種充填剤及び各種の可塑剤、高級脂肪酸、有機ポリシロキサン、シリコーンオイル、難燃剤、帯電防止剤や発泡剤などの公知添加剤を添加してもよい。この発明のゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物は、公知の各種成形品に用いることはできるが、難燃性、耐衝撃強度、引張強度に優れるために電気・工業用途分野で使用される射出成形に好適である。

【0067】

例えばカラーテレビ、ラジカセ、ワープロ、タイプライター、ファクシミリ、VTRカセット、電話器などのハウジングの家電・工業用などの広範な用途に用いることができる。又、高シスー高ビニルポリブタジエンは自動車タイヤ用途やゴルフボール・靴底などの非タイヤ用途にも使用できる。

【0068】

【実施例】ミクロ構造：赤外吸収スペクトル分析法によって、Hampton法より求めたシスー1，4構造； 740 cm^{-1} 、ビニル構造； 911 cm^{-1} 、トランスー1，4構造； 967 cm^{-1} の分子吸光係数からミクロ構造を算出した。

【0069】

ムーニー（ML）粘度は、JIS-K-6300に規定されている測定方法に従って測定した。

【0070】

S t - c p は、 5 g のゴム状ポリマーを 9 5 g のスチレンモノマーに溶解した時の 25℃における溶液粘度を測定し、 センチポイズ (c p) で示した。

【0071】

ゴム粒子径：ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物をジメチルフォルムアミドに溶解させ、樹脂中のマトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解させ、その溶液の一部を日科機製のコールターカウンター装置、 TA-2型を使って溶媒ジメチルフォルムアミドと分散剤チオシアノ酸アンモニウムからなる電解液に分散させて、得られた体積平均粒子径をゴム粒子径とした。

【0072】

グラフト率：1 g のゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂をメチルエチルケトン／アセトン = 1 / 1 (重量比) の混合液 50 ミリリットルに加えて 1 時間、 激しく攪拌し、溶解・膨潤させる。 次に遠心分離機にて不溶解分を沈降させた後、 デカンテーションで上澄液を捨てる。 このようにして得られたメチルエチルケトン／アセトン不溶解分を 50℃で減圧乾燥して、 デシケーター中で冷却後、 秤量してメチルエチルケトン／アセトン不溶解分 (MEK/A C - i n s o l. g) を求めて、ゴム状ポリマー含有率から算出したゴム状ポリマー量 (R g) から、 グラフト率を算出した。 グラフト率 = [MEK/A C - i n s o l. (g) - R (g)] × 100 / R (g)

【0073】

膨潤度：トルエン 50 ミリリットルにゴム変性耐衝撃性ポリスチレン系樹脂 1 g を 1 時間、 激しく攪拌し、溶解・膨潤させる。 次に遠心分離機にて不溶解分を沈降させた後、 デカンテーションで上澄液を捨てる。 沈降した部分の重量 (膨潤した未乾燥重量) を測定した後、 100℃で真空乾燥しデシケーター中で冷却後、 秤量して、膨潤時／乾燥時の重量比で示した。

【0074】

コールドフロー速度 (C F) : 得られたゴム状ポリマーを 50℃に保ち、 内径 6.4mm のガラス管で 180 mmHg の差圧により 10 分間吸引し、 吸い込まれたポリマー重量を測定することにより、 1 分間当たり吸引されたポリマー量をコールドフロー性の大小の尺度として求めた。

【0075】

アイゾット (Izod) 衝撃強度：JIS K7110 (ノッチ付) に従って測定した。

【0076】

デュポン (DuPont) 衝撃強度：デュポン式落錘試験機による 50% 破壊エネルギーで示した。

【0077】

引張特性：JIS K7113 に従って降伏点強度、破断点強度、伸びを測定した。

【0078】

光沢：JIS Z8742 (入射角 60°) に準拠して光沢を測定した。

【0079】

難燃性能：UL-94 に従って難燃性を測定して、難燃剤規格 (V-2, V-1, V-0, 5V; この順に難燃性になる) で示した。

【0080】

(参考例1) (高シスー高ビニルポリブタジエンの製造)

内容量 1. 7 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン 260 m l、ブタジエン 140 m l を仕込んで攪拌する。次いで、水 5 μ l を添加して 30 分間攪拌を続けた。20°C、1 気圧換算で 110 m l の水素を積算マスフローメーターで計量して注入し、次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) 1 m o l/L のトルエン溶液 0.36 m l を添加して 3 分間攪拌後、シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド (CpVCl₃) 5 mmol/L のトルエン溶液 0.5 m l、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (Ph₃CB(C₆F₅)₄) 2.5 mmol/L のトルエン溶液 1.5 m l の順に加え、重合温度 40°C で 30 分間重合を行った。さらに、水を 30 0 mg/L 含むトルエン 4.8 m l、ジエチルアルミニウムクロライド (DEA C) 1 mol/L のトルエン溶液 0.1 m l、オクチル酸コバルト (Co(Oct)₂) 5 mmol/L のトルエン溶液 0.5 m l を加えて 40°C で 30 分間反応させた。

反応後、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを含有するエタノールを注入して反応を停止させた後、溶媒を蒸発させ乾燥した。表 に重合結果を示した。

【0081】

(参考例2～6) 重合条件を変えて、参考例1と同様にして表1に示すポリマーを得た。

【0082】 [実施例1-1～1-3]

攪拌機付1.5リットルのオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン465gと表1に示す参考例1～6で製造したHCHVBRの各35g(ゴム7重量部)を加えて溶解した。次いで*n*-ドデシルメルカプタン0.15gを加えて、135℃で表4に示した条件で攪拌しながらスチレンの転化率が30%になるまで1時間半予備重合した。次に、この予備重合液に0.5wt%ポリビニルアルコール水溶液500ミリリットルを注入し、ベンゾイルバーオキサイド1.0g(0.2重量部)及びジクミルバーオキサイド1.0g(0.2重量部)を加えて100℃で2時間、125℃で3時間、140℃で2時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性スチレン系樹脂450gを得た。得られたゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表4に示した。

【0083】

(実施例2-1～2-3) (比較例3-1～6-3)

条件を変えて、得られたゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物の結果を表に示した。

【0084】

【表1】

	ミクロ構造			ML	St-cp	CF
	Cis	Trans	Vinyl		(cp)	(mg/min.)
1	87.8	0.8	11.4	41	141	14.7
2	87.8	0.8	11.4	48	177	11.5
3	87.6	1.3	11.1	35	139	28.2
4	87.6	1.2	11.2	39	166	21.9
5	97.8	1	1.2	43	145	13.5
6	35.2	55.7	9.1	52	166	18.9

【0085】

【表2】

実施例	予備重合条件 攪拌速度 (rpm)	物性測定結果						
		難燃剤 添加量 (%)	ゴム 粒子 径 (μ m)	Izod 衝撃 強度 (kg \cdot cm/cm)	Dupont 衝撃 強度 (kgcm)	引張強度 (Mpa)	伸び (%)	光沢 (%)
1-1	800	0	2.25	9	37.8	30.3	30.1	33
1-2	800	15	—	8.5	32.7	30.4	30.3	15
1-3	800	25	—	7.1	25	30.2	30.2	8
2-1	800	0	2.4	8.8	37.7	30.1	30	34
2-2	800	15	—	8.2	31.9	30.4	30.1	17
2-3	800	25	—	7	24.8	30.1	30.4	8
比較例								
3-1	800	0	2.24	9.1	38.2	30	30	34
3-2	800	15	—	8.4	33.1	30.5	30	17
3-3	800	25	—	7.0	24.9	30.1	30.1	9
4-1	800	0		9.0	37.9	30	30.1	32
4-2	800	15	—	8.4	31.9	30.2	30	15
4-3	800	25	—	6.9	25.1	30.3	30.2	8
5-1	800	0	2.43	9.3	36.5	30.1	30	26
5-2	800	15	—	7.9	28.4	30	29.9	5
5-3	800	25	—	6.5	20.6	29.9	29.7	4
6-1	800	0	2.33	8.2	37.3	30.3	30.1	20
6-2	800	15	—	6.6	32.9	30	30.3	3
6-3	800	25	—	4.9	24.5	30.4	30.3	2

【0086】

【発明の効果】

本発明により、ゴムのコールドフロー性を改善し、且つ耐衝撃性、難燃性などを同時にバランス良く改良した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の提供することができる。

特願2003-023389

ページ： 20/E

出証特2003-3077712

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スチレンモノマーとの反応性、耐衝撃性（アイゾット・デュポン）、難燃性などの諸物性を同時に改良した耐衝撃性ポリスチレン系樹脂を提供することを目的とする。

【課題】 ゴム状ポリマーを含有するゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物において、高シス-高ビニルポリブタジエンであって、25℃で測定した5%スチレン溶液粘度と100℃におけるムーニー粘度との比が2.0～7.0である原料ポリブタジエンを遷移金属触媒の存在下で変性させて得られる変性ポリブタジエン1～25重量部をスチレン系樹脂組成物100重量部中に対し含有していることを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物であって、かつ、該耐衝撃性スチレン系樹脂組成物100重量部に対して、難燃剤が2～60重量部添加されていることを特徴とする耐衝撃性スチレン系樹脂組成物、並びに該（a）高シス-高ビニルポリブタジエンのシス-1,4構造が65～95%であり、ビニル構造が30～4%であることを特徴とする上記のゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-023389
受付番号 50300155993
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成15年 2月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 1月31日

次頁無

出証特2003-3077712

特願2003-023389

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96
氏 名 宇部興産株式会社